

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/89019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/24** (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ATECS MANNESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, 40213 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01860 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECK, Karl [DE/DE]; Lenaustrasse 36, 60318 Frankfurt (DE). ZAPP, Thomas [DE/DE]; Sauerländerstrasse 17, 44265 Dortmund (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 2001 (11.05.2001) (74) Anwalt: MEISSNER, Peter, E.; Meissner & Meissner, Hohenzollerndamm 89, 14199 Berlin (DE).

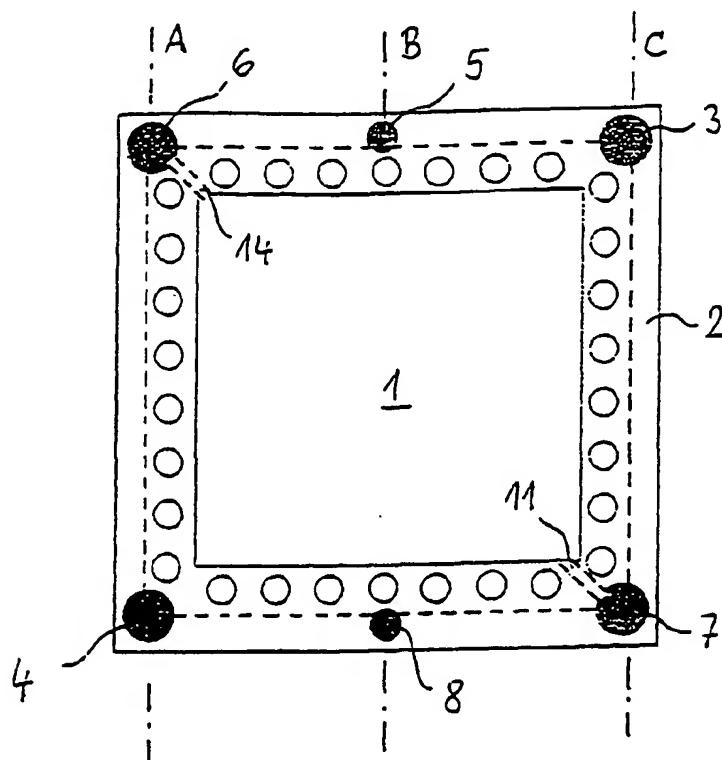
(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (76) Anmelder: ATECS MANNESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, 40213 Düsseldorf (DE).

(30) Angaben zur Priorität:
100 25 207.9 18. Mai 2000 (18.05.2000) DE (81) Bestimmungsstaat (national): US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUEL CELL STACK WITH FRAME ELEMENTS

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLENSTAPEL MIT RAHMENELEMENTEN



(57) Abstract: The invention relates to a fuel stack that is composed of a stack of membrane-electrode units arranged with their flat sides one behind the other and separated one from the other by a bipolar plate. One simple pole flange each is provided as the final plate before the first and behind the last membrane-electrode unit. Distributing and collecting channels for the supply of the fuel cell with fuel, oxidant and coolant as well as for the discharge thereof run through the stack of membrane-electrode units, bipolar plates and final plates. Said distributing and collecting channels are disposed in respective plastic frames which enclose the individual membrane-electrode units, the bipolar plates and the final plates. Said plastic frames are firmly interlinked by welding or gluing. The invention allows for an especially inexpensive production of the fuel cell.

WO 01/89019 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) Zusammenfassung: Beschrieben ist eine Brennstoffzelle, die aus einem Stapel von mit ihren Flachseiten hintereinander angeordneten Membran-Elektroden-Einheiten gebildet ist, die jeweils durch eine Bipolarplatte voneinander getrennt sind und wobei vor der ersten und hinter der letzten Membran-Elektroden-Einheit jeweils eine einfache Polplatte als Endplatte vorgesehen ist. Der Stapel von Membran-Elektroden-Einheiten, Bipolarplatten und Endplatten ist von Verteil- und Sammelkanälen für die Ver- und Entsorgung der Brennstoffzelle mit Brennstoff, Oxidationsmittel und Kühlmittel durchzogen. Erfindungsgemäß sind die Verteil- und Sammelkanäle jeweils in Kunststoffrahmen angeordnet, mit denen die Membran-Elektroden-Einheiten, die Bipolarplatten und die Endplatten jeweils einzeln umgeben sind. Die Kunststoffrahmen sind untereinander durch Schweißen oder Kleben dicht miteinander verbunden. Die Erfindung ermöglicht eine besonders kostengünstige Herstellung der Brennstoffzelle.

BRENNSTOFFZELLENSTAPEL MIT RAHMENELEMENTEN

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, mit einem Stapel von hintereinander angeordneten Membran-Elektroden-Einheiten, die beidseitig mit einem Katalysator beschichtet sind und jeweils durch eine Bipolarplatte voneinander getrennt sind, wobei von der ersten und hinter der letzten Membran-Elektroden-Einheit des Stapsels jeweils eine einfache Polplatte als Endplatte angeordnet ist. Der Stapel ist von Verteil- und Sammelkanälen zur Zu- und Abfuhr von Wasserstoff und Sauerstoff zu und aus den Anoden- bzw. Kathodenräumen durchzogen, die jeweils zwischen einer Membran-Elektroden-Einheit und einer Bipolarplatte oder zwischen einer Membran-Elektroden-Einheit und einer Endplatte gebildet sind. Von den Verteil- und Sammelkanälen zweigen jeweils Stichkanäle zu den entsprechenden Anoden- oder Kathodenräumen ab.

Die ausreichende und zuverlässige Verfügbarkeit von Energie ist zu einem unverzichtbaren Bestandteil der modernen Industriegesellschaft geworden. Fossile Energieträger sind zwar nur begrenzt vorhanden, aber doch in einer so großen Menge, daß sie selbst bei Fortschreibung der heutigen Verbrauchssteigerungsraten voraussichtlich noch hundert Jahre zur Verfügung stehen. Die Belastung des Menschen und seiner Umwelt mit Schadstoffen aus den Verbrennungsprozessen hat jedoch in der Vergangenheit ein solches Ausmaß erreicht, daß der Staat immer strengere Emissionsgrenzwerte festsetzen mußte.

Als weiteres Problem wird zunehmend die Belastung der Erdatmosphäre mit Spurengasen erkannt, die vom Menschen erzeugt werden. Sie führt zu gefährlichen Klimaveränderungen. Dabei spielen die Kohlendioxidemissionen aus der Nutzung fossiler Brennstoffe die größte Rolle.

5 Zur Lösung dieser Probleme müssen verstärkt nichtfossile Energieträger zum Einsatz kommen. Die Energieeffizienz sowohl auf der Bereitstellungs- als auch auf der Nutzerseite muß weiter erhöht werden. Brennstoffzellen können zukünftig in beiderlei Hinsicht eine wichtige Rolle spielen. Sie sind deshalb zu einem Hoffnungsträger für eine umweltverträgliche Energieversorgung geworden.

10 Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie durch Energie-Direktumwandlung aus chemischer Energie in Umkehrung der Wasser-Elektrolyse sind aus dem Stand der Technik bekannt.

15 Eine einzelne Brennstoffzelle besteht normalerweise aus zwei invarianten Elektroden (Anode und Kathode), zwischen denen sich ein invarianter Elektrolyt befindet. Die Brennstoffzelle liefert kontinuierlich Strom, wenn ihr ein oxidierender Brennstoff – hierzu dient meist Wasserstoff, der z. B. durch Spaltung von Erdgas, Methanol, Hydrazin, Ammoniak usw. gewonnen wird – und ein Oxidationsmittel kontinuierlich zu- und die in der Brennstoffzelle gebildeten Oxidationsprodukte kontinuierlich abgeführt werden.

20 Bei der in der Brennstoffzelle stattfindenden sogenannten elektrochemischen Verbrennung wird als Oxidationsmittel Sauerstoff (Luft) verwendet. Bei der an den beiden invarianten porösen Elektroden ablaufenden Gesamtreaktion $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ treten die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen von der einen Elektrode (Kathode) aus in den mit ihr in Kontakt stehenden Elektrolyten ein. Gleichzeitig verläßt für jedes in den Elektrolyten eingetretene Sauerstoff-Ion ein anderes Sauerstoff-Ion den Elektrolyten an der anderen Elektrode (Anode), wo es mit einem dort adsorbierten Brennstoff-Molekül (in diesem Falle H_2) unter Abgabe seiner beiden überschüssigen Elektronen und unter Bildung von Wasser als Verbrennungsprodukt reagiert. Die je verbrauchtem O_2 -Mol freigewordenen vier Elektronen gehen von der Anode in eine äußere elektrische Leitung über, die über einen Stromverbraucher zur Kathode der Brennstoffzelle zurückführt. Der Stromkreis wird durch den Elektrolyten geschlossen, durch den die O_2 -Ionen fließen.

30 Brennstoffzellen werden zur stationären und mobilen Stromgewinnung, für Straßenfahrzeuge, in der Raumfahrt, in Verbindung mit H_2 -Speichern (z. B. Metallhydriden) als Kraftwerke im MW-Bereich für Spitzenbelastungen und als O_2 -Sensoren verwendet. Einer breiteren Anwendung von Brennstoffzellen stehen indes noch vergleichsweise hohe Kosten und/oder eine zu geringe Langzeitstabilität im Wege.

Als typische Brennstoffzellengeometrie hat sich allgemein ein planares Design herausgebildet. Die wesentlichen Probleme bei dieser Art des Aufbaus bestehen darin, die Verteilungen von Stromdichte, Konzentration und Temperatur sowie die Gesamtleistung zu optimieren. Darüber hinaus versucht man, die Herstellungskosten zu verringern, den Brennstoff optimal auszunutzen und den Aufwand für periphere Geräte so gering wie möglich zu halten.

Bei den Brennstoffzellen nach dem bisher bekannten Aufbau ergeben sich außerdem zusätzliche Nachteile durch die aufwendige Bauweise in bezug auf die Gasdichtigkeit, die Zu- und Abführung des Wasserstoffs und der Luft (Sauerstoff), sowie die meistens erforderliche Kühlung der Brennstoffzelle. Außerdem ist die Verteilung der Gase bzw. der Kühlflüssigkeit innerhalb der Brennstoffzelle unzureichend.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Brennstoffzellen der eingangs genannten Art so weiterzuentwickeln, daß sie sich auf einfache, funktionelle und kostensparende Art und Weise aus einzelnen Elementen zusammensetzen lassen, um auf diese Weise die Brennstoffzellen schneller und billiger als bisher herstellen zu können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung sieht eine Brennstoffzelle vor, bei der die Membran-Elektroden-Einheiten, die Bipolarplatten und die Endplatten jeweils einzeln von einem Kunststoffrahmen umgeben sind. Dabei sind die Verteil- und Sammelkanäle sowie die Stichkanäle, durch die der Sauerstoff in die Kathodenräume und der Wasserstoff in die Anodenräume, also jeweils auf die entsprechende Seite einer Membran-Kathoden-Einheit geführt wird, in den Kunststoffrahmen angeordnet. Die Membran-Elektroden-Einheiten und Bipolarplatten können dann einfach in der gewünschten Anzahl abwechselnd hintereinander zu einem Stapel angeordnet werden, wobei am Anfang und am Ende jeweils eine einfache Polplatte als Endplatte eingesetzt wird. Zur gasdichten Verbindung der Verteil- und Sammelkanäle untereinander werden die einzelnen Kunststoffrahmen nach zueinander fluchtender Ausrichtung einfach miteinander verschweißt oder verklebt, so daß der Stapel jeweils von mindestens einem Verteikanal und mindestens einem Sammelkanal für den

Sauerstoff (bzw. für das Kathodenabgas) und mindestens einem Verteilkanal und mindestens einem Sammelkanal für den Wasserstoff (bzw. für das Anodenabgas) durchgängig von einer Endplatte bis zur anderen Endplatte durchzogen ist. Die Brennstoffzelle weist somit im Bereich der Kunststoffrahmen eine Reihe von Kanälen auf, die von verschiedenen Medien durchströmt werden können. Die Kunststoffrahmen werden zweckmäßig durch Spritzgießen erzeugt, wobei die Verteil- und Sammelkanäle und möglichst auch die Stichkanäle gleichzeitig mit eingefügt werden, so daß hierfür eine spanende Bearbeitung entfallen kann.

10 Vorteilhaft können die Bipolarplatten mit einem Kunststoffrahmen aus elektrisch leitendem Kunststoff umspritzt sein. Die Bipolarplatten können aber auch als integrales Bauteil in einstückiger Form aus einem solchen Kunststoff gebildet sein.

15 Dabei kann der verwendete Kunststoff dotiertes *cis*-Poly(acetylen) (PAC), dotiertes *trans*-Poly(acetylen) (PAC), dotiertes Poly(*p*-phenylen) (PPP), dotiertes Poly(*m*-phenylen) (PMP), dotiertes Poly(pyrrol) (PPY), dotiertes Poly(thiophen) (PTP), dotiertes Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) oder dotiertes Poly(azasulfen) (PAS) sein. Es sind jedoch auch andere Kunststoffe denkbar, so daß die Erfindung nicht auf die genannten Beispiele beschränkt ist.

20 Bevorzugterweise sind die Bipolarplatten mit mindestens einem Hohlraum zur Durchleitung eines Kühlmediums ausgebildet. Sie können beispielsweise doppelwandig ausgeführt oder auch von in der Ebene der Bipolarplatten verlaufenden Kühlkanälen durchzogen sein. Bei der doppelwandigen Ausführung empfiehlt es sich, zwecks

25 Erzielung einer möglichst über die Fläche gesehen gleichmäßigen Kühlmittelverteilung den Hohlraum mit einem Vlies, vorzugsweise einem Vlies aus elektrisch leitendem Kunststoff, auszufüllen. Ein elektrisch leitfähiges Vlies stellt die erforderliche elektrische Verbindung zwischen den Wänden einer doppelwandigen Bipolarplatte her. Diese elektrische Verbindung könnte auch über entsprechend leitfähige Rahmen gewährleistet

30 werden, die die Wände der Bipolarplatte einfassen. Um das Kühlmittel in die Bipolarplatten (aber nicht in die Anoden- und Kathodenräume) einzuleiten und wieder aus den Bipolarplatten abzuziehen, sind die Kunststoffrahmen der Bipolarplatten und vorzugsweise auch der Endplatten sowie die Kunststoffrahmen der Membran-Elektroden-Einheiten zusätzlich zu den Verteil- und Sammelkanälen für Sauerstoff und Wasserstoff auch mit Verteil- und Sammelkanälen für ein Kühlmedium durchzogen (senkrecht zur

Plattenebene). Lediglich in den Kunststoffrahmen der Bipolarplatten besteht jedoch eine Verbindung der Verteil- und Sammelkanäle für das Kühlmittel zu dem jeweiligen Hohlraum der Bipolarplatte. Vorzugsweise ist diese Verbindung in entsprechender Weise wie bei den Verteil- und Sammelkanälen für Sauerstoff und Wasserstoff an den Membran-Elektroden-Einheiten in Form von Stichkanälen realisiert (parallel zur Plattenebene).

Vorteilhaft kann die Membran-Elektroden-Einheit jeweils mit einem Kunststoffrahmen aus nicht leitendem Kunststoff umspritzt sein. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise – jedoch nicht ausschließlich- cis-Poly(acetylen) (PAC), trans-Poly(acetylen) (PAC), Poly (p-phenylen) (PPP), Poly(m-phenylen) (PMP), Poly(pyrrol) (PPY), Poly(thiophen) (PTP), Poly(p-phenylensulfid) (PPS) oder Poly(azasulfen) (PAS).

Bevorzugterweise sind die Verteil- und Sammelkanäle für die einzelnen Medien (Sauerstoff, Wasserstoff, Kühlmedium) in den Kunststoffrahmen jeweils so angeordnet, daß die Kanäle für die Zu- und Ableitung eines Mediums jeweils auf einander diametral gegenüberliegenden Seiten der Kunststoffrahmen liegen.

Regelmäßig ist die Membran der Membran-Elektroden-Einheit mit einem Katalysator beschichtet (bedampfte Folie). Bevorzugterweise besteht der verwendete Katalysator aus Edelmetallen, Raney-Nickel, Wolframcarbid, Molybdän- oder Wolframsulfiden oder aus Phthalocyanin- oder anderen Chelat-Komplexen. Es sind jedoch auch andere Katalysator-Materialien denkbar.

Vorzugsweise können die Bipolarplatten in Form einer Wabenstruktur aus Metall oder zwei elektrisch leitend verbundenen Metallfolien hergestellt sein.

Bevorzugterweise bestehen die Endplatten der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle aus elektrisch leitendem Kunststoff. Dabei weisen die Endplatten zweckmäßig Anschlüsse für die Gasversorgung und die Kühlung sowie Anschlüsse zum Abgreifen des Stromes auf. Im Interesse einer möglichst guten Verteilung der Gasströme in den Kathoden- und Anodenräumen empfiehlt es sich, zwischen der Membran-Elektroden-Einheit und der Bipolarplatte jeweils ein Vlies, vorzugsweise ein Vlies aus elektrisch leitendem Kunststoff oder Metall anzuordnen.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffzellen besitzen eine Reihe von Vorteilen. Die Brennstoffzellen weisen eine leichtere Bauweise auf und sind einfacher und schneller herstellbar. Durch die Fügetechnik des Verschweißens oder Klebens der einzelnen Platten (Endplatten, Bipolarplatten, Membran-Elektroden-Einheiten) sind keine gesonderten 5 Dichtungen notwendig. Ferner können in den Rahmen die Versorgungskanäle für Brennstoffgas und Oxidationsmittel und Kanäle für Kühlmedien integriert werden, indem für diese Medien beim Spritzgießen entsprechende Passagen eingeformt werden. Es bedarf keiner besonderen Spannelemente, um die einzelnen Bauteile der Brennstoffzelle abgedichtet zusammenzuhalten. Die erfindungsgemäßen Brennstoffzellen sind somit wesentlich 10 leichter und vor allem kostengünstiger in Massenfertigung herstellbar. Da die einzelnen Elemente und Module der Brennstoffzellen gespritzt werden, können Stacks kontinuierlich, beispielsweise in einer Fertigungsstraße, hergestellt werden. Damit entfällt die herkömmliche teure und aufwendige Einzelfertigung der Stacks. Ferner können durch 15 den Kunststoffrahmen die einzelnen Elemente dicht miteinander verschweißt werden, ohne daß in aufwendiger Weise eine Dichtung zwischen die einzelnen Elemente eingelegt werden muß. Gleichzeitig werden die Kanäle für die Reaktionspartner und die Kühlung in den Kunststoffrahmen integriert. Damit entfällt eine sonst aufwendige zusätzliche Verlegung einer Vielzahl von Versorgungs- und Kühlleitungen. Es brauchen nur einzelne 20 Zuleitungen bis zu den entsprechenden Anschlüssen an den beiden Endplatten eines Stacks geführt zu werden.

Anhand der Figuren 1 bis 4 werden Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert. Es zeigen:

25

Fig. 1 eine Aufsicht auf eine Membran-Elektroden-Einheit,

30

Fig. 2a bis 2c Querschnitte durch eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Figur 1 in unterschiedlichen Teilabschnitten des Rahmens,

35

Fig. 3 einen Querschnitt durch eine Brennstoffzelle in einem ersten Ausführungsbeispiel und

35

Fig. 4. einen Querschnitt durch eine Brennstoffzelle in einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Figur 1 zeigt eine Membran-Elektroden-Einheit 1, welche aus einer beidseitig mit einem Katalysator (z. B. Raney-Nickel) bedampften Folie besteht und von einem Rahmen 2 aus einem elektrisch nichtleitenden Kunststoff umgeben ist. In dem Rahmen 2 sind senkrecht 5 zur Bildebene verlaufende Kanäle 3, 4, 5, 6, 7 und 8 vorgesehen, durch welche unterschiedliche Medien geleitet werden. In der dargestellten Ausführungsform sind die Bohrungen 3 und 4 für die Zu- bzw. Ableitung von Wasserstoff als Brenngas vorgesehen. Durch die Bohrungen 6 und 7 wird das Oxidationsmittel (Sauerstoff oder Luft) zu- bzw. 10 abgeführt. Schließlich kann durch die weiteren Bohrungen 5 und 8 ein Kühlmedium zu- bzw. abgeleitet werden, welches die bei der Verbrennung entstehende Wärme abführt. Die Folie der Membran-Elektroden-Einheit 1 weist an ihren Rändern zahlreiche kreisförmige Löcher auf, die von dem Kunststoff des durch Spritzgießen erzeugten Kunststoffrahmens 2 beidseitig durchdrungen sind, so daß die Folie formschlüssig in dem 15 Kunststoffrahmen 2 gehalten wird. Ferner sind in Figur 1 zwei Stichkanäle 14, 11 dargestellt, die von dem Verteilkanal 6 für die Luftzufuhr abzweigen bzw. zum Sammelkanal 7 für die Luftabfuhr führen. Beide Stichkanäle 14, 11 enden beispielsweise auf der Unterseite der Membran-Elektroden-Einheit 1. In diesem Fall gibt es dann in entsprechender Weise zwei (nicht dargestellte) Stichkanäle, die von der Zuleitung (Verteilkanal 3) bzw. von der Ableitung (Sammelkanal 4) für den Brennstoff abzweigen und auf 20 der Oberseite der Membran-Elektrodeneinheit enden. Somit wird jeweils die eine Fläche (Kathodenraum) der Membran-Elektroden-Einheit 1 mit Sauerstoff und die andere Fläche (Anodenraum) mit Brennstoff ver- und entsorgt. Die Kanäle 5, 8 für das Kühlmedium weisen keine Stichkanäle im Rahmen 2 der Membran-Elektroden-Einheit 1 auf, da das 25 Kühlmedium (z. B. Wasser) nicht in den Anoden- und den Kathodenraum eindringen darf. Nur ein Kunststoffrahmen einer Bipolarplatte weist Verbindungskanäle zu den jeweiligen Verteil- und Sammelkanälen 5, 8 für das Kühlmedium auf.

Die Figuren 2a, 2b und 2c zeigen Querschnitte durch eine Membran-Elektroden-Einheit 1 gemäß Figur 1. Dabei zeigt Figur 2a einen Querschnitt A in der Nähe des Verteilkanals 7, 30 Figur 2b einen Querschnitt B in der Nähe des Verteilkanals 5 und Figur 2c schließlich einen Querschnitt C in der Nähe des Verteilkanals 3. Das Brenngas und das Oxidationsmittel werden jeweils an einander gegenüberliegen Ecken des Rahmens 2 auf jeweils verschiedene Seiten der Membran-Elektroden-Einheit 1 geleitet und dort zur Reaktion gebracht. Das Oxidationsmittel strömt durch den Verteilkanal 6 im Rahmen 2 und gelangt 35 durch den Stichkanal 14 (Fig. 2a) auf die linke Seite der Membran-Elektroden-Einheit 1

(Kathodenraum) und verteilt sich über die Fläche der Membran-Elektroden-Einheit 1, um danach an der dem Ventilkanal 6 diametral gegenüberliegenden Ecke des Rahmens 2 über den Stichkanal 11 (Fig. 2c) in den Sammelkanal 7 als Kathodenabgas abgeführt zu werden. In entsprechender Weise wird der Brennstoff (z. B. ein wasserstoffreiches Gas) 5 durch den Verteilkanal 3 und den Stichkanal 15 (Fig. 2c) auf die rechte Seite der Membran-Elektroden-Einheit 1 geführt, flächig verteilt und nach Ablauf der Oxidationsreaktion als Anodenabgas an der dem Verteilkanal 3 diametral gegenüberliegenden Ecke des Rahmens 2 durch den Stichkanal 16 in den Sammelkanal 4 (Fig. 2a) abgeleitet. Wie Fig. 2b zeigt, haben die beiden Verteil- und Sammelkanäle 5, 8 für das Kühlmedium keine 10 Öffnung zur Membran-Elektroden-Einheit 1 hin, sondern dienen lediglich der Leitungsverbindung zu den (nicht dargestellten) Bipolarplatten, die sich beiderseits unmittelbar an die Membran-Elektroden-Einheit 1 anschließen.

In Figur 3 ist eine Brennstoffzelle in einer ersten Ausführungsform schematisch dargestellt. Hierbei sind die Membran-Elektroden-Einheiten 1 in einen Rahmen 2 aus elektrisch 15 nichtleitendem Kunststoff und die Bipolarplatten 10, die in diesem Fall doppelwandig ausgeführt und von einem Kühlmedium durchströmbar sind, in einen Rahmen 12 aus elektrisch leitendem Kunststoff eingespritzt. Zur Herstellung doppelwandiger Bipolarplatten 10 können jeweils einzelne plattenförmige Wände separat gefertigt und mit einem Rahmen aus Kunststoff versehen werden, wobei anschließend jeweils ein Paar solcher 20 plattenförmiger Wände aufeinandergelegt (gegebenenfalls mit einem dazwischen eingefügten Vlies) und an den Rahmen miteinander verschweißt werden. In die Zwischenräume zwischen den Bipolarplatten 10 und den Membran-Elektroden-Einheiten 1 und in die Hohlräume der doppelwandigen Bipolarplatten 10 können Vliese 9 eingelegt werden, 25 welche beispielsweise aus einem elektrisch leitenden Kunststoff bestehen. Figur 3 zeigt ausschnittsweise die typische Anordnung der einzelnen Module einer Brennstoffzelle, welche aus einer ersten Membran-Elektroden-Einheit 1, einer ersten Bipolarplatte 10, einer zweiten Membran-Elektroden-Einheit 1, einer zweiten Bipolarplatte 10 und einer 30 dritten Membran-Elektroden-Einheit 1 besteht. In dieser Weise könnten sich noch beliebig viele Plattenmodule anschließen. Die vollständige Brennstoffzelle wird dann auf der linken und rechten Seite jeweils im unmittelbaren Anschluß an eine Membran-Elektroden-Einheit von einer einfachen Polplatte als Endplatte abgeschlossen. Die Kanäle für die Verteilung der Medien verlaufen durch die Rahmen 2, 12, sind aber nicht im einzelnen dargestellt.

In Figur 4 ist nun eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle dargestellt, in welcher die Bipolarplatten 10 keinen körperlich getrennt ausgeführten Rahmen aufweisen. In diesem Fall sind die Bipolarplatten einstückig aus einem vorzugsweise leitfähigen Kunststoff mit einer Ausdehnung gefertigt worden, welche dem 5 Rahmen 2 der Membran-Elektroden-Einheit 1 entspricht. In den Zwischenräumen zwischen den Membran-Elektroden-Einheiten 1 und den Bipolarplatten 10 sind vorzugsweise wiederum leitfähige Vliese 9 angeordnet. Bevorzugterweise kann das Vlies 9 aus leitendem Kunststoff bestehen.

10 Zur einfachen Montage der erfindungsgemäßen Brennstoffzellen werden die Membran-Elektroden-Einheiten 1, bei denen die Membran auf Polymerbasis ausgebildet und mit dem Katalysator bedampft ist, und die Bipolarplatten 10 jeweils mit einem Kunststoffrahmen 2, 12 umspritzt, in den die Verteil- und Sammelkanäle 3, 4, 5, 6, 7, 8 für die einzelnen Medien eingeformt sind. Die so gebildeten plattenförmigen Bauelemente 15 werden so aufeinandergelegt, daß die entsprechenden Kanäle fluchtend aneinander anschließen und werden anschließend miteinander zu einer Baugruppe verschweißt oder verklebt. Auf diese Weise können Stacks beliebiger Größe aufgebaut werden.

20 Die Umspritzung der einzelnen Platten der Brennstoffzelle erlaubt eine besonders billige und schnelle Fertigung von Brennstoffzellen in beliebiger Größe und Leistungsfähigkeit.

Durch die erfindungsgemäße Einformung von Kanälen 3, 4, 5, 6, 7 und 8 für die Zu- und 25 Abführung von für die Reaktion erforderlichen Stoffen und von Kühlmittel werden entsprechende apparativ aufwendige Zusatzeinrichtungen überflüssig und bisher erforderliche Arbeitsschritte bei der Herstellung der Brennstoffzelle eingespart. Die Modulbauweise der einzelnen Elemente der Brennstoffzelle erlaubt es zudem, den Aufbau der Zellen ohne großen Aufwand zu modifizieren. Durch Wahl elektrisch nichtleitender Kunststoffe für die Rahmen der Membran-Elektroden-Einheiten 1 wird erreicht, daß die Bipolarplatten von vornherein gegeneinander isoliert sind.

30

Bezugszeichenliste

- 1 Membran-Elektroden-Einheit
- 5 2 Rahmen (nichtleitender Kunststoff)
- 3 Verteikanal für Wasserstoff
- 4 Sammelkanal für Wasserstoff
- 5 Verteikanal für Kühlmedium
- 6 Verteikanal für Luft 7 Sammelkanal für Luft
- 10 8 Sammelkanal für Kühlmedium
- 9 Vlies
- 10 Bipolarplatte
- 11 Stichkanal (Luftzufuhr)
- 12 Rahmen (leitender Kunststoff)
- 15 14 Stichkanal (Luftzufuhr)
- 15 Stichkanal (Brennstoffzufuhr)
- 16 Stichkanal (Brennstoffabfuhr)

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit einem Stapel von mit ihren Flachseiten hintereinander angeordneten Membran-Elektroden-Einheiten (1), die beidseitig mit einem Katalysator beschichtet sind und die jeweils durch eine Bipolarplatte (10) voneinander getrennt sind und wobei vor der ersten und hinter der letzten Membran-Elektroden-Einheit (1) jeweils eine einfache Polplatte als erste bzw. zweite Endplatte angeordnet ist, wobei ferner der Stapel von Verteil- (3, 6) und Sammelkanälen (4, 7) zur Zu- bzw. Abfuhr von Wasserstoff und Sauerstoff bezüglich der zwischen einer Membran-Elektroden-Einheit (1) und den beiden angrenzenden Bipolarplatten (10) bzw. zwischen einer Bipolarplatte (10) und einer Endplatte jeweils gebildeten Kathoden- und Anodenräumen durchzogen ist und wobei von den Verteil- (3, 6) und Sammelkanälen (4, 7) Stichkanäle zu den entsprechenden Kathoden- oder Anodenräumen abzweigen, dadurch gekennzeichnet,
 - daß die Membran-Elektroden-Einheiten (1), die Bipolarplatten (10) und die Endplatten jeweils einzeln von einem Kunststoffrahmen (2,12) umgeben sind,
 - daß die Verteil- (3, 6) und Sammelkanäle (4, 7) sowie die Stichkanäle in den Kunststoffrahmen (2,12) angeordnet sind und
 - daß die Kunststoffrahmen (2,12) zur abgedichteten Verbindung der Verteil- und Sammelkanäle in den einzelnen Kunststoffrahmen (2,12) miteinander verklebt oder verschweißt sind.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Membran-Elektroden-Einheiten (1) jeweils mit dem Kunststoffrahmen (12) umspritzt sind.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) jeweils mit dem Kunststoffrahmen (12) umspritzt sind
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) jeweils insgesamt als integrales Bauteil aus einem Kunststoff gebildet sind.

5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) mindestens einen Hohlraum zur Durchleitung eines
Kühlmediums aufweisen und die Kunststoffrahmen (2,12) mit Verteil- (5) und
Sammelkanälen (8) für das Kühlmedium versehen sind, wobei die Verteil- (5) und
Sammelkanäle (8) in den Kunststoffrahmen (12) der Bipolarplatten (10) jeweils eine
Verbindung zu dem Hohlraum, insbesondere eine Verbindung in Form eines Stich-
kanals, aufweisen.

- 10 6. Brennstoffzelle nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) doppelwandig ausgebildet sind.

- 15 7. Brennstoffzelle nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) mit einem Vlies (9), insbesondere einem Vlies (9) aus
elektrisch leitendem Kunststoff gefüllt sind.

- 20 8. Brennstoffzelle nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) von Kühlkanälen durchzogen sind.

- 25 9. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Verteil- (3, 5, 6) und Sammelkanäle (4, 7, 8) durch Spritzgießen angeformt
sind.

- 30 10. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Verteilkanäle (3, 5, 6) und die Sammelkanäle (4, 7, 8) für die Zu- und Ab-
leitung von Wasserstoff, Sauerstoff und Kühlmedium jeweils auf einander diametral
gegenüberliegenden Seiten der Kunststoffrahmen (2,12) angeordnet sind.

- 35 11. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) einen Kunststoffrahmen (12) aus elektrisch leitendem
Kunststoff aufweisen.

12. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Membran-Elektroden-Einheiten (1) jeweils einen Kunststoffrahmen (2) aus
elektrisch nichtleitendem Kunststoff aufweisen.

5

13. Brennstoffzelle nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß der elektrisch nichtleitende Kunststoff *cis*-Poly(acetylen) (PAC), *trans*-
Poly(acetylen) (PAC), Poly(*p*-phenylen) (PPP), Poly(*m*-phenylen) (PMP),
10 Poly(pyrrol) (PPY), Poly(thiophen) (PTP), Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) oder
Poly(azasulfen) (PAS) ist.

14. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der für die Membran-Elektroden-Einheiten (1) verwendete Katalysator aus
Edelmetallen, Raney-Nickel, Wolframcarbid, Molybdän- oder Wolframsulfiden oder
aus Phthalocyanin- oder anderen Chelat-Komplexen besteht.

16. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die Bipolarplatten (10) jeweils in Form einer Wabenstruktur aus Metall oder zwei
elektrisch leitend verbundenen Metallfolien hergestellt sind.

17. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Endplatten aus elektrisch leitendem Kunststoff bestehen.

18. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Endplatten Anschlüsse für die Gasversorgung und die Kühlung sowie zum
Abgreifen des elektrischen Stromes aufweisen.

35

19. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 11 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen einer Bipolarplatte (10) und einer Membran-Elektroden-Einheit (1)
jeweils ein Vlies (9), insbesondere ein Vlies (9) aus elektrisch leitendem Kunststoff
oder Metall, angeordnet ist.

19. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 11 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß der elektrisch leitende Kunststoff dotiertes *cis*-Poly(acetylen) (PAC), dotiertes
5 *trans*-Poly(acetylen) (PAC), dotiertes Poly(*p*-phenylen) (PPP), dotiertes Poly
(*m*-phenylen) (PMP), dotiertes Poly(pyrrol) (PPY), dotiertes Poly(thiophen) (PTP),
dotiertes Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) oder dotiertes Poly(azasulfen) (PAS) ist.
20. Fahrzeug mit einer Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

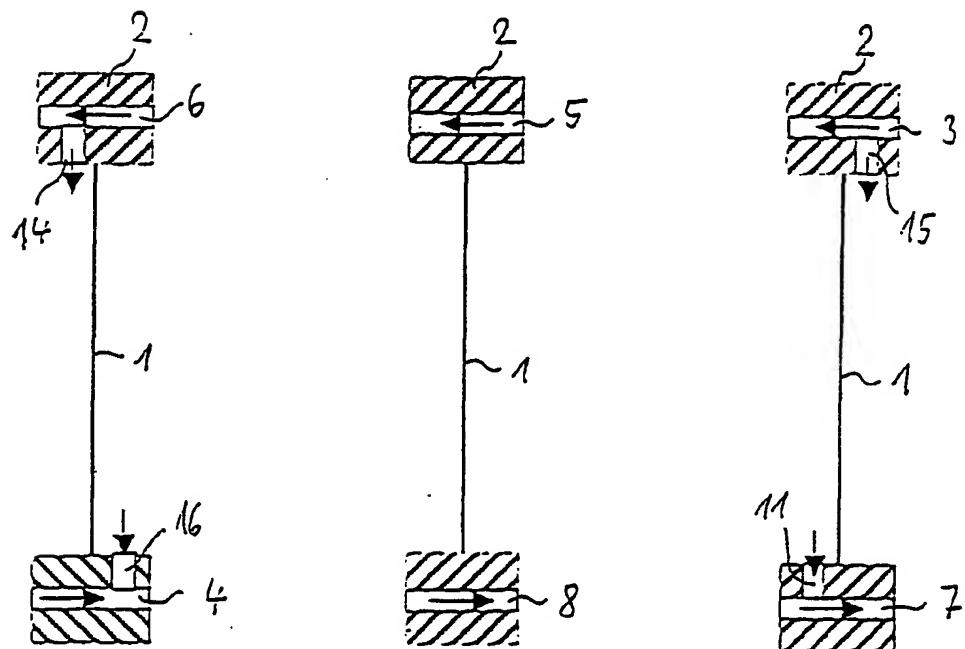
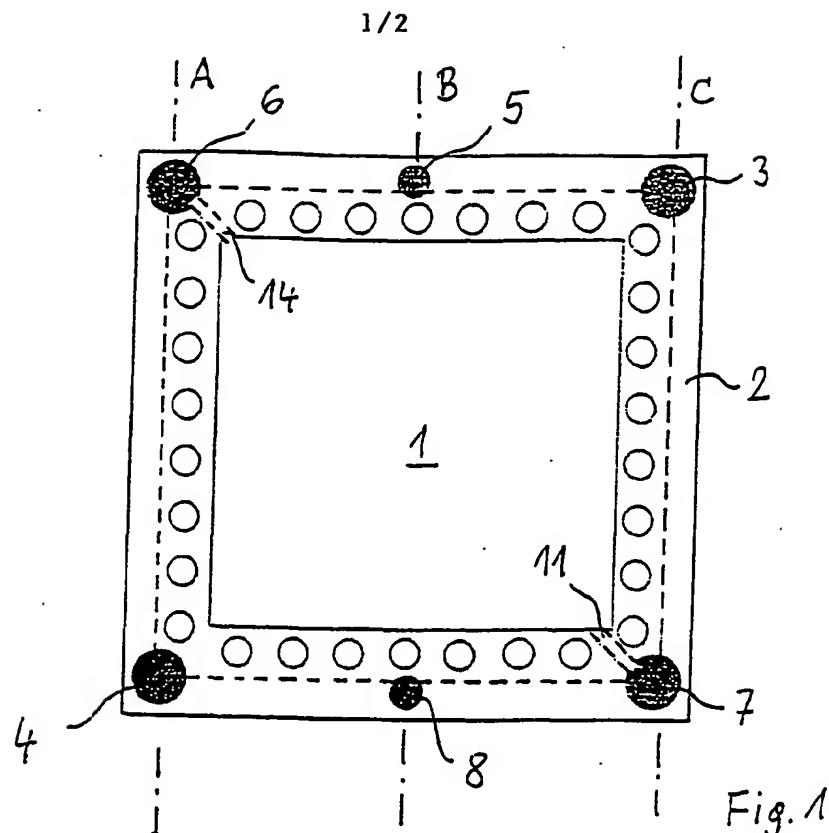


Fig. 2a

Fig. 2b

Fig. 2c

2/2

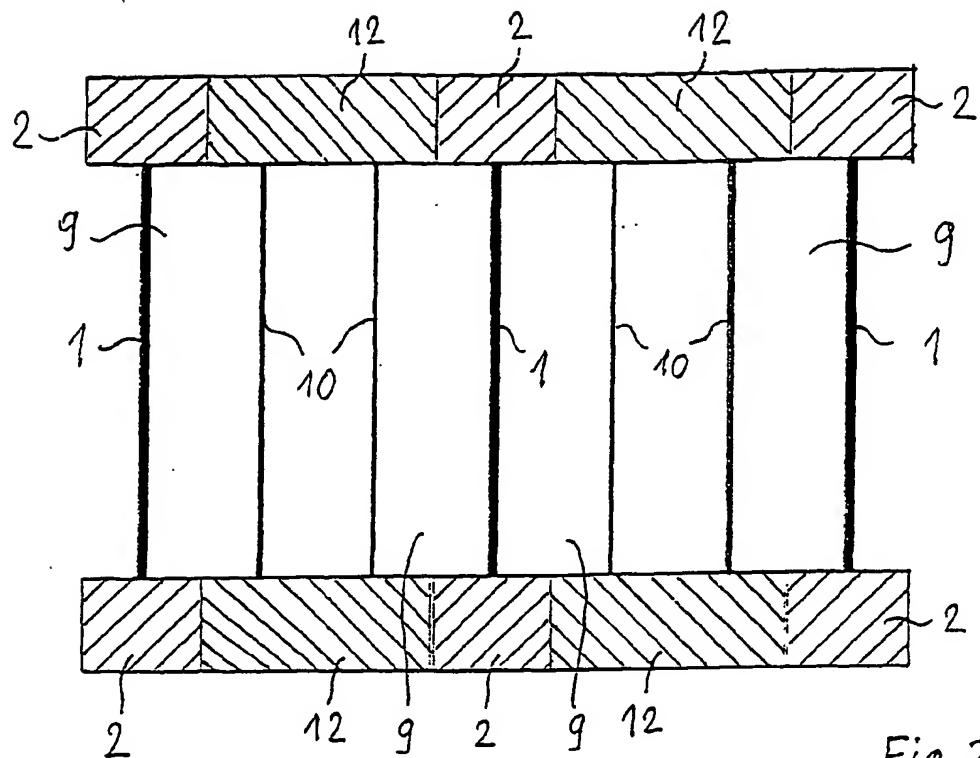


Fig. 3.

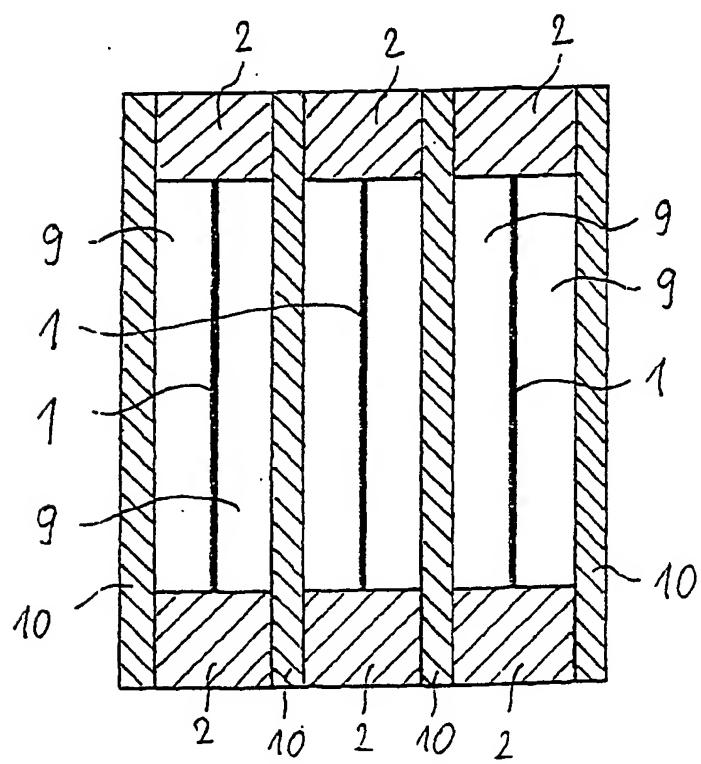


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/01860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 048 386 A (ALFENAAR MARINUS ET AL) 13 September 1977 (1977-09-13) column 4, line 25 -column 5, line 2	1-5, 8, 9, 17
Y	figures 2-5 ---	6, 7, 10-14, 19, 20
Y	WO 99 60641 A (NOELSCHER CHRISTOPH ;VON HELMOLT RITTMAR (DE); BUCHNER PETER (DE);) 25 November 1999 (1999-11-25) page 2, line 34 -page 4, line 2 figures ---	1-14, 17, 19, 20
Y	WO 00 26979 A (SIEMENS AG ;KOHLMUELLER HANS (DE)) 11 May 2000 (2000-05-11) page 2, line 4-16 claims; figures ---	1-14, 17, 19, 20
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the International filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

°T° later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

°X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

°Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

°&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2001

Date of mailing of the international search report

05/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/01860

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 590 135 A (WARSZAWSKI BERNARD ET AL) 20 May 1986 (1986-05-20) column 7, line 24-57 figures ---	1-14,17, 19,20
Y	US 5 187 025 A (KELLAND JAMES W ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16) column 3, line 51 -column 4, line 16 ---	1-5,9,17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31 January 1996 (1996-01-31) & JP 07 249417 A (TOYOTA MOTOR CORP), 26 September 1995 (1995-09-26) abstract ---	1-5
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31 January 1996 (1996-01-31) & JP 07 235314 A (TOYOTA MOTOR CORP), 5 September 1995 (1995-09-05) abstract -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4048386	A 13-09-1977	NL 7509675 A		16-02-1977
		BE 844898 A		07-02-1977
		CA 1084584 A		26-08-1980
		DE 2635636 A		24-02-1977
		DK 362776 A		15-02-1977
		FR 2321199 A		11-03-1977
		GB 1504272 A		15-03-1978
		IE 43282 B		28-01-1981
		IT 1066108 B		04-03-1985
		JP 1258081 C		29-03-1985
		JP 52023578 A		22-02-1977
		JP 59033936 B		18-08-1984
		LU 75584 A		28-03-1977
		SE 436531 B		17-12-1984
		SE 7608774 A		15-02-1977
WO 9960641	A 25-11-1999	DE 19821767 A		18-11-1999
		EP 1086502 A		28-03-2001
WO 0026979	A 11-05-2000	NONE		
US 4590135	A 20-05-1986	FR 2564251 A		15-11-1985
		CA 1277366 A		04-12-1990
		DE 3516758 A		14-11-1985
		GB 2158990 A, B		20-11-1985
		JP 7003786 B		18-01-1995
		JP 60250563 A		11-12-1985
US 5187025	A 16-02-1993	NONE		
JP 07249417	A 26-09-1995	NONE		
JP 07235314	A 05-09-1995	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: ... tales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01860

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beltr. Anspruch Nr.
X	US 4 048 386 A (ALFENAAR MARINUS ET AL) 13. September 1977 (1977-09-13)	1-5, 8, 9, 17
Y	Spalte 4, Zeile 25 -Spalte 5, Zeile 2 Abbildungen 2-5 ---	6, 7, 10-14, 19, 20
Y	WO 99 60641 A (NOELSCHER CHRISTOPH ;VON HELMOLT RITTMAR (DE); BUCHNER PETER (DE);) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 2, Zeile 34 -Seite 4, Zeile 2 Abbildungen ---	1-14, 17, 19, 20
Y	WO 00 26979 A (SIEMENS AG ;KOHLMUELLER HANS (DE)) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Seite 2, Zeile 4-16 Ansprüche; Abbildungen ---	1-14, 17, 19, 20
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
29. August 2001	05/09/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC, uE 01/01860

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 590 135 A (WARSZAWSKI BERNARD ET AL) 20. Mai 1986 (1986-05-20) Spalte 7, Zeile 24-57 Abbildungen ---	1-14, 17, 19, 20
Y	US 5 187 025 A (KELLAND JAMES W ET AL) 16. Februar 1993 (1993-02-16) Spalte 3, Zeile 51 -Spalte 4, Zeile 16 ---	1-5, 9, 17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 249417 A (TOYOTA MOTOR CORP), 26. September 1995 (1995-09-26) Zusammenfassung ---	1-5
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 235314 A (TOYOTA MOTOR CORP), 5. September 1995 (1995-09-05) Zusammenfassung -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/D/DE 01/01860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4048386	A	13-09-1977		NL 7509675 A BE 844898 A CA 1084584 A DE 2635636 A DK 362776 A FR 2321199 A GB 1504272 A IE 43282 B IT 1066108 B JP 1258081 C JP 52023578 A JP 59033936 B LU 75584 A SE 436531 B SE 7608774 A		16-02-1977 07-02-1977 26-08-1980 24-02-1977 15-02-1977 11-03-1977 15-03-1978 28-01-1981 04-03-1985 29-03-1985 22-02-1977 18-08-1984 28-03-1977 17-12-1984 15-02-1977
WO 9960641	A	25-11-1999		DE 19821767 A EP 1086502 A		18-11-1999 28-03-2001
WO 0026979	A	11-05-2000		KEINE		
US 4590135	A	20-05-1986		FR 2564251 A CA 1277366 A DE 3516758 A GB 2158990 A, B JP 7003786 B JP 60250563 A		15-11-1985 04-12-1990 14-11-1985 20-11-1985 18-01-1995 11-12-1985
US 5187025	A	16-02-1993		KEINE		
JP 07249417	A	26-09-1995		KEINE		
JP 07235314	A	05-09-1995		KEINE		